

(19)日本国特許庁 (J P)

(12) 公 開 特 許 公 報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開平11-246330

(43)公開日 平成11年(1999) 9月14日

(51)Int.Cl.⁶

A 6 1 K 7/00

識別記号

F I

A 6 1 K 7/00

C

E

J

N

P

7/02

7/02

審査請求 未請求 請求項の数4 O L (全 12 頁)

(21)出願番号 特願平10-350836

(22)出願日 平成10年(1998)12月10日

(31)優先権主張番号 特願平9-362770

(32)優先日 平 9 (1997)12月13日

(33)優先権主張国 日本 (J P)

(71)出願人 000145862

株式会社コーセー

東京都中央区日本橋3丁目6番2号

(72)発明者 小名木 稔

東京都北区栄町48番18号 株式会社コーセー

一研究本部内

(72)発明者 役田 由美子

東京都北区栄町48番18号 株式会社コーセー

一研究本部内

(54)【発明の名称】 油中水型乳化化粧料

(57)【要約】

【課題】粉体の分散性が良好で、塗布時に清涼感を与え、塗布後にしっとり感が持続し、化粧持続性と乳化安定性に優れた油中水型乳化化粧料に関する。

【解決手段】パーフルオロポリエーテルアルキルリン酸及びその塩、パーフルオロポリエーテルアルキル硫酸及びその塩、パーフルオロポリエーテルアルキルカルボン酸及びその塩から選択される、分子量が300以上であるパーフルオロポリエーテル基を有する化合物で表面を処理した粉体を3～60重量%、長鎖アルキル含有ポリオキシアルキレン変性オルガノポリシロキサン及び／又はポリオキシアルキレン変性オルガノポリシロキサンを0.05～5重量%、シリコン油60重量%以上含有する油性成分7～60重量%、エチルアルコールと水の重量比が、エチルアルコール／水＝50／50～2／98であるエチルアルコール水溶液を15～80重量%を含有することを特徴とする油中水型乳化化粧料。

【特許請求の範囲】

【請求項1】 次の(a)～(d)成分:

(a) パーフルオロポリエーテルアルキルリン酸及びその塩、パーフルオロポリエーテルアルキル硫酸及びその塩、パーフルオロポリエーテルアルキルカルボン酸及びその塩から選択される、分子量が300以上であるパーフルオロポリエーテル基を有する化合物で表面を処理した粉体 3～60重量%

(b) 長鎖アルキル含有ポリオキシアルキレン変性オルガノポリシロキサン及び／又はポリオキシアルキレン変性オルガノポリシロキサン 0.05～5重量%

(c) シリコン油を60重量%以上含有する油性成分 7～60重量%

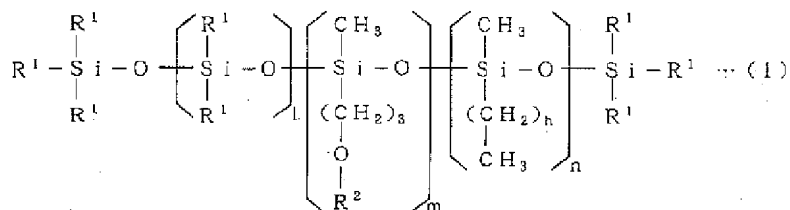
(d) エチルアルコールと水の重量比が、エチルアルコール／水＝50／50～2／98であるエチルアルコール水溶液 15～80重量%

を含有することを特徴とする油中水型乳化化粧料。

般式(1)

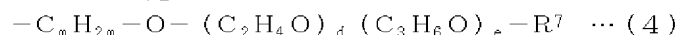
【請求項2】 前記(b)成分の長鎖アルキル含有ポリオキシアルキレン変性オルガノポリシロキサンが下記一

【化1】

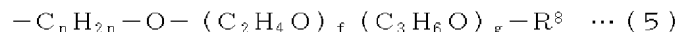


(式中、R¹は同一又は異なっても良く、炭素数1～8のアルキル基、水素原子又はフェニル基を示し、式中R²は下記一般式(2)

—(C₂H₄O)_x—(C₃H₆O)_y—R³…(2)
であり、式中R³は炭素数1～4のアルキル基または水素原子であり、1(エル)は10～200で、mは1～25、そしてnは平均分子中においてn≧mでそして3n<1(エル)であるという条件つきで1～100であり、hは7～17であり、そしてR²の分子量は250～2000であり、その際xおよびyはオキシエチレン基とオキシプロピレン基との重量比が100:0～2



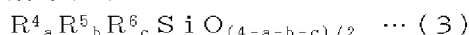
で示される有機基、R⁶は下記一般式(5)



で示される有機基(R⁷は水素原子もしくは炭素数1～5のアルキル基又はR⁹—(CO)—で示される有機基、R⁸は炭素数12～30の一価炭化水素基であり、R⁹は炭素数1～5のアルキル基であり、dは2～200の整数、eは0～200の整数、且つd+eが3～200であり、fは0～50の整数、gは0～50の整数、且つf+gが0～50であり、m及びnは0～5の

0:80であるように選択されている。)で表されるシリコン化合物であることを特徴とする請求項1記載の油中水型乳化化粧料。

【請求項3】 前記(b)成分の長鎖アルキル含有ポリオキシアルキレン変性オルガノポリシロキサンが下記一般式(3)

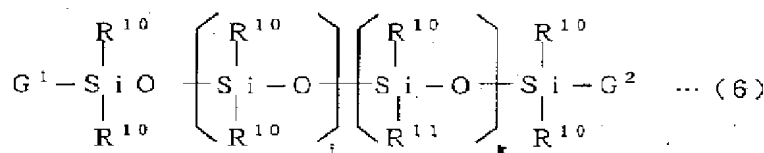


(但し、式中R⁴は炭素数1～10のアルキル基、アリール基、アラルキル基又はフッ素置換アルキル基、R⁵は下記一般式(4)

整数である。)であり、a、b、cはそれぞれ1.0≤a≤2.5、0.001≤b≤1.5、0.001≤c≤1.5である。)で表されるシリコン化合物であることを特徴とする請求項1記載の油中水型乳化化粧料。

【請求項4】 前記(b)成分のポリオキシアルキレン変性オルガノポリシロキサンが下記一般式(6)

【化2】



(式中、R¹⁰は、炭素数1～5のアルキル基又はフェニ

ル基を示す。R¹¹は、—Q₁—O—(C₂H₄O)_h—(C

$\text{H}_8)_1 - \text{R}_{12}$ (但し、 Q_1 は、炭素数1～5の2価の炭化水素基を示し、 R_{12} は、水素原子、炭素数1～5のアルキル基又はアセチル基を示す。 h は、1～50の整数、 l は、0～50の整数である。)を示す。 G^1 及び G^2 は、同一でも異なってもよく、それぞれ R^{10} 又は R^{11} を示す。 j は、0～150の整数、 k は、0～50の整数を示す。但し、 $k=0$ のとき、 G^1 、 G^2 の少なくとも一方は、 R^{11} である。)で表されるシリコン化合物であることを特徴とする請求項1記載の油中水型乳化化粧料。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】本発明は、粉体の分散性が良好で、塗布時に清涼感を与え、塗布後にしっとり感が持続し、化粧持続性と乳化安定性に優れた油中水型乳化化粧料に関するものである。

【0002】

【従来の技術】従来乳化化粧料は、水中油型(以下、O/W型と称する。)と、油中水型(以下、W/O型と称する。)に大別できる。これらの乳化化粧料は、肌に塗布した場合、さっぱり感を与え、肌上でのびが良く、ムラのない均一な仕上がりが得られやすい等の特性を有していた。特にW/O型は、O/W型に比べ、油相が連続相であるため、肌上で耐水性の高い化粧膜を形成するため、長時間にわたって肌を乾燥から保護すると共に、水浴あるいは水仕事、発汗などによって、色ムラ、よれなどの化粧くずれが起りにくい等の優れた性能を有していた。

【0003】

【発明が解決しようとする課題】しかしながら、従来の

(a) パーフルオロポリエーテルアルキルリン酸及びその塩、パーフルオロポリエーテルアルキル硫酸及びその塩、パーフルオロポリエーテルアルキルカルボン酸及びその塩から選択される、分子量が300以上であるパーフルオロポリエーテル基を有する化合物で表面を処理した粉体 3～60重量%

(b) 長鎖アルキル含有ポリオキシアルキレン変性オルガノポリシロキサン及び／又はポリオキシアルキレン変性オルガノポリシロキサン 0.05～5重量%

(c) シリコン油60重量%以上含有する油性成分

7～60重量%

(d) エチルアルコールと水の重量比が、エチルアルコール／水＝50／50～

2／98であるエチルアルコール水溶液

15～80重量%

を含有することを特徴とする油中水型乳化化粧料を提供するものである。

【0006】

【発明の実施の形態】本発明に使用される(a)成分の粉体を表面処理する特定のパーフルオロポリエーテル基を有する化合物は、特開平8-133928号公報等に記載されているものが例示される。特定のパーフルオロポリエーテル基を有する化合物とは、パーフルオロポリエーテルアルキルリン酸及びその塩、パーフルオロポリ

W/O型化粧料は安定な乳化を得ることが困難な場合があり、安定化を図るためには分散相に含有せしめる水分量を制限したり、また、粘度の高い油性成分を使用したりすることが多く、使用した場合、べとつき感や油性感が強いという欠点があった。このため、べとつきが少なく、さっぱりとした使用感を得るために、油性成分量を少なくしたり、シリコン油等のべとつきの少ない油や、揮発性の油剤を油相中に多量用いていた。しかしながら、これらのシリコンオイルは通常の界面活性剤および他の油分との相溶性が悪く、被乳化性が著しく悪いため、均一で微細な乳化系を得るのは難しいという欠点があった。また、塗布時に清涼感を付与させるには、エチルアルコールを配合することが有効であるが、一般にエチルアルコールの添加により、系の安定性は著しく低下するという欠点があった。また、エチルアルコールの添加により、清涼感は向上するが、肌上でのしっとり感の持続が低下する傾向も認められた。

【0004】

【課題を解決するための手段】かかる事情に鑑み、本発明者らは上記課題を解決するために鋭意研究を行った結果、特定のパーフルオロポリエーテル基を有する化合物で表面を処理した粉体及びシリコン油を含む油相に、特定のシリコン化合物を乳化剤として、特定比率のエチルアルコール水溶液を含む水相を乳化して得られた油中水型乳化化粧料は、粉体の分散性が良好で、塗布時に清涼感を与え、塗布後にしっとり感が持続し、化粧持続性と乳化安定性に優れた特性を有することを見出し本発明を完成させた。

【0005】すなわち、本発明は、次の成分(a)～(d)：

(a) パーフルオロポリエーテルアルキルリン酸及びその塩、パーフルオロポリエーテルアルキル硫酸及びその塩、パーフルオロポリエーテルアルキルカルボン酸及びその塩から選択される、分子量が300以上であるパーフルオロポリエーテル基を有する化合物で表面を処理した粉体 3～60重量%

(b) 長鎖アルキル含有ポリオキシアルキレン変性オルガノポリシロキサン及び／又はポリオキシアルキレン変性オルガノポリシロキサン 0.05～5重量%

(c) シリコン油60重量%以上含有する油性成分

7～60重量%

(d) エチルアルコールと水の重量比が、エチルアルコール／水＝50／50～

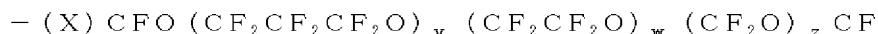
2／98であるエチルアルコール水溶液

15～80重量%

エーテルアルキル硫酸及びその塩、パーフルオロポリエーテルアルキルカルボン酸及びその塩から選択される。これらの化合物はパーフルオロポリエーテル基を含有し、且つ粉体表面と親和性を持つためのリン酸基及び硫酸基及びカルボキシル基から選択される極性基を有するものである。また、パーフルオロポリエーテル基とは、パーフルオロアルキレン又はパーフルオロアルキルと結合しているエーテル酸素が少なくとも2以上有する基をいうこととする。従って、本発明に係るパーフルオロポリ

リエーテルアルキルリン酸及びその塩には、特開平5-39209号公報及び特開平5-58841号公報に記載のようなエーテル酸素を一つしか持たないパーフルオロオキシアルキル基を含有する化合物は含まれない。パーフルオロポリエーテル基の分子量は300以上であり、好ましくは500以上であり、好ましい上限は概ね7000程度である。300未満では、撈水・撈油性の付与を十分に行うことができず、本発明の効果を発現することが困難である。

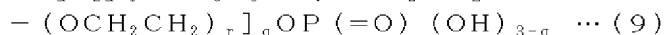
【0007】パーフルオロポリエーテル部分を構成する



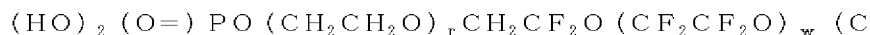
(但し、分子量は300以上であり、より好ましくは500以上であり、v、wは0以上の整数を示し、zは1以上の整数を示し、v=w≠0であり、w/z=1~100であり、より好ましくは20~40であり、w/v=0.1~50であり、より好ましくは0.2~20であり、Xは同一又は異なっても良く、F又はCF₃である。)

【0009】尚、パーフルオロポリエーテル基が2種以上のパーフルオロオキシアルキレン基を含有する場合において、それぞれ同種のものが連続重合している場合に限られず、ランダム重合或いはブロック重合でも構わない。

【0010】更に、本発明に係るパーフルオロポリエーテル基を有する化合物と粉体との固着力の観点から、前記化合物から粉体との親和性を有する極性基が容易に離脱しないことが必要であり、そのために前記化合物に



(但し、パーフルオロポリエーテル基の分子量は300以上であり、より好ましくは500以上であり、v/z=1~100であり、より好ましくは20~40であり、aは1~10であり、dは0~2であり、qは1又



(但し、パーフルオロポリエーテル基の分子量は300以上であり、より好ましくは500以上であり、w/z=0.1~50であり、より好ましくは0.2~20であり、rは1~2である。)

【0014】本発明の(a)成分の特定のパーフルオロポリエーテル基を有する化合物の被覆処理を施す粉体としては、化粧品一般に使用される粉体として用いられている粉体であれば、球状、板状、針状等の形状、煙霧状、微粒子、顔料級等の粒子径、多孔質、無孔質等の粒子構造、等により特に限定されず、無機粉体類、光輝性粉体類、有機粉体類、色素粉体類、複合粉体類、等が挙げられる。具体的には、酸化チタン、コンジョウ、群

好ましいパーフルオロオキシアルキレン基には、例えばパーフルオロオキシメチレン基、パーフルオロオキシエチレン基、パーフルオロオキシイソプロピレン基、パーフルオロオキシn-プロピレン基などが挙げられる。これらから少なくとも1種以上が選択され且つ重合してパーフルオロポリエーテル基を構成する。この中で、特に好ましいパーフルオロポリエーテル基は下記一般式(7)、(8)で表わされる基である。

【0008】

は、少なくとも1以上のオキシアルキレン基を含むことが好ましい。より好ましくは、1~2である。3以上のオキシアルキレン基が存在すると前記化合物の撈水・撈油性が劣ったものとなるからである。同様に固着力の点で、オキシアルキレン基に加え更に、アルキレン基を含ませてもよい。アルキレン基の好ましい炭素数は2以下である。

【0011】上記のパーフルオロポリエーテル基を有する化合物は、パーフルオロポリエーテルアルキルリン酸及びその塩、パーフルオロポリエーテルアルキル硫酸及びその塩、パーフルオロポリエーテルアルキルカルボン酸及びその塩が挙げられるが、中でも好ましくはパーフルオロポリエーテルアルキルリン酸又はその塩である。より好ましくは下記一般式(9)、(10)で表わされる化合物及びそのジエタノールアミン塩である。

【0012】

は2であり、rは1~2であり、XはF又はCF₃である。)

【0013】

青、ベンガラ、黄酸化鉄、黒酸化鉄、酸化亜鉛、酸化アルミニウム、二酸化珪素、酸化マグネシウム、酸化ジルコニウム、炭酸マグネシウム、炭酸カルシウム、酸化クロム、水酸化クロム、カーボンブラック、ケイ酸アルミニウム、ケイ酸マグネシウム、ケイ酸アルミニウムマグネシウム、マイカ、合成マイカ、合成セリサイト、セリサイト、タルク、カオリン、炭化珪素、硫酸バリウム、ベントナイト、ス멕タイト、窒化硼素等の無機粉体類、オキシ塩化ビスマス、雲母チタン、酸化鉄コーティング雲母、酸化鉄雲母チタン、有機顔料処理雲母チタン、アルミニウムパウダー等の光輝性粉体類、ナイロンパウダー、ポリメチルメタクリレート、アクリロニトリ

ルーメタクリル酸共重合体パウダー、塩化ビニリデンーメタクリル酸共重合体パウダー、ポリスチレン、ポリエチレンパウダー、オルガノポリシロキサンエラストマーパウダー、ポリメチルシルセスキオキサンパウダー、ポリテトラフルオロエチレンパウダー、ウールパウダー、シルクパウダー、カルバミン酸エチルパウダー、結晶セルロース、ステアリン酸マグネシウム、ステアリン酸亜鉛、N-アシルリジン等の有機粉体類、有機タール系顔料、有機色素のレーキ顔料等の色素粉体類、微粒子酸化チタン被覆雲母、微粒子酸化亜鉛被覆雲母、硫酸バリウム被覆雲母チタン、硫酸バリウム被覆雲母亜鉛、酸化チタン含有二酸化珪素、酸化亜鉛含有二酸化珪素、酸化セリウム含有二酸化珪素等の複合粉体、等が挙げられ、これらを一種又は二種以上組み合わせて用いることができる。

【0015】粉体表面をパーフルオロポリエーテル基を有する化合物で表面処理する方法は、特に制限されず、通常の粉体表面被覆処理方法を適用することができる。例えば、パーフルオロポリエーテル基を有する化合物を溶剤（有機溶媒あるいは極性溶媒）に溶解または分散し、粉体と混合し、その後溶剤を除去、乾燥することによって容易に処理粉体を得ることができる。尚、上記処理後、粉体にパーフルオロポリエーテル基を有する化合物をより強く吸着させるために、高温で焼き付けても良い。また、表面処理にあつては粉体を同時に二種以上混

合して処理することもできる。

【0016】更に、本発明の効果を損なわない範囲で、その他のフッ素系化合物、シリコン化合物、レシチン、N-長鎖アシルアミノ酸、水素添加レシチン、コラーゲン、高級脂肪酸、高級アルコール、エステル、ワックスなどの公知のコーティング剤で同時に又は重ねて処理してもよい。

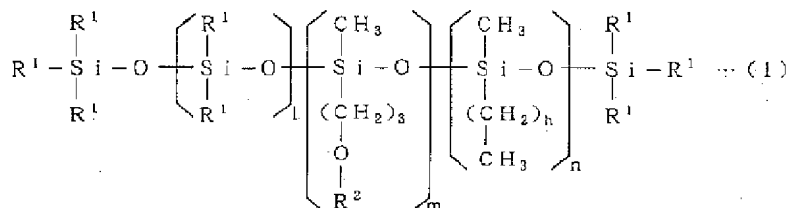
【0017】パーフルオロポリエーテル基を有する化合物による処理量は、その化合物の種類や粉体によって異なるが、効果の発現の点において、好ましくは粉体の0.1～50重量%（以下、単に「%」と略す）、より好ましくは0.5～20%が好ましい。

【0018】本発明の油中水型乳化化粧料中に（a）成分の処理粉体は3～60%、好ましくは7～30%配合される。3%未満では、粉体の配合効果が発現されにくく、60%を超えると、粉っぽさが増し、伸び広がりが悪くなり、清涼感が低下する。

【0019】本発明の（b）成分の長鎖アルキル含有ポリオキシアルキレン変性オルガノポリシロキサンは、長鎖アルキル基を含有する基とポリオキシアルキレン基とで共変性されたオルガノポリシロキサンであれば、いずれのものも使用することができ、好ましくは次の一般式（1）又は（3）で表されるものである。

【0020】

【化3】



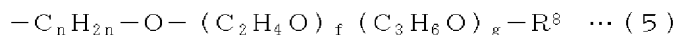
（式中、R¹は同一又は異なつていても良く、炭素数1～8のアルキル基、水素原子又はフェニル基を示し、式中R²は下記一般式（2）

—(C₂H₄O)_x—(C₃H₆O)_y—R³ …（2）

であり、式中R³は炭素数1～4のアルキル基または水素原子であり、1（エル）は10～200で、mは1～25、そしてnは平均分子中においてn≧mでそして3n<1（エル）であるという条件つきで1～100であり、hは7～17であり、そしてR²の分子量は250



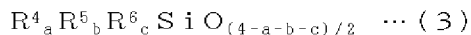
で示される有機基、R⁷は下記一般式（5）



で示される有機基（R⁷は水素原子もしくは炭素数1～5のアルキル基又はR⁹—(CO)—で示される有機基、R⁸は炭素数12～30の一価炭化水素基であり、R⁹は炭素数1～5のアルキル基であり、dは2～200の整数、eは0～200の整数、且つd+eが3～200であり、fは0～50の整数、gは0～50の整

～2000であり、その際xおよびyはオキシエチレン基とオキシプロピレン基との重量比が100：0～20：80であるように選択されている。）

【0021】

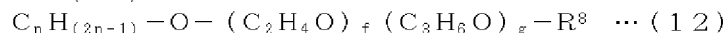
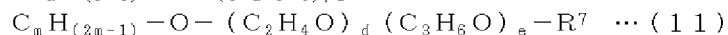
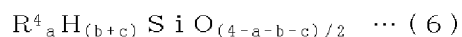


（但し、式中R⁴は炭素数1～10のアルキル基、アリール基、アラルキル基又はフッ素置換アルキル基、R⁵は下記一般式（4）

数、且つf+gが0～50であり、m及びnは0～5の整数である。）であり、a、b、cはそれぞれ1.0≤a≤2.5、0.001≤b≤1.5、0.001≤c≤1.5である。）

【0022】本発明で用いる上記式（3）のシリコン化合物は、下記一般式（6）で示されるオルガノハイド

ロジエンポリシロキサンと下記一般式(11)で示されるポリオキシアルキレン化合物、及び下記一般式(12)で示されるアルキレン化合物とを白金触媒又はロジ



(但し、式中 R^4 は炭素数1~10のアルキル基、アリール基、アラルキル基又はフッ素置換アルキル基、 R^7 は水素原子若しくは炭素数1~5のアルキル基又は $R^9 - (CO) -$ で示される有機基、 R^9 は炭素数12~30の一価炭化水素基であり、 R^8 は炭素数1~5のアルキル基である。 a 、 b 、 c はそれぞれ 1 、 $0 \leq a \leq 2$ 、 5 、 0 、 $0.001 \leq b \leq 1.5$ 、 0 、 $0.001 \leq c \leq 1.5$ である。 d は2~200の整数、 e は0~200の整数、且つ $d+e$ が3~200であり、 f は0~50の整数、 g は0~50の整数、且つ $f+g$ が0~50であり、 m 及び n は0~5の整数である。)

【0023】ここで、上記式(6)のオルガノハイドロジェンポリシロキサンとしては、直鎖上、分岐状、環状のいずれでもよいが、付加反応を円滑に進めるためには主として直鎖状であることが好ましい。上記式(6)のオルガノハイドロジェンポリシロキサンと上記式(11)のポリオキシアルキレン化合物、及び式(12)のアルキレン化合物との混合割合は、 SiH 基と末端不飽和基のモル比で0.5~2.0、好ましくは0.8~1.2である。

【0024】また、上記付加反応は、白金触媒又はロジウム触媒の存在下で行うことが望ましく、具体的には塩化白金酸、アルコール変性塩化白金酸、塩化白金酸-ビニルシロキサン鎖体等が好適に使用される。尚、触媒の使用量は、触媒量とすることができるが、特に白金又は

ウム触媒の存在下に付加反応させることにより1段階で容易に合成することができる。

ロジウム量で50ppm以下、好ましくは20ppm以下である。

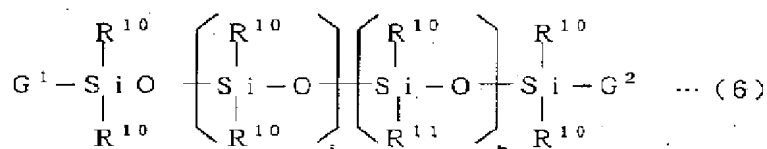
【0025】上記付加反応は、必要に応じて有機溶剤中に行っても良く、この有機溶剤としては、例えばメタノール、エタノール、2-プロパノール、ブタノール等の脂肪族アルコール、ベンゼン、トルエン、キシレン等の芳香族炭化水素、 n -ペンタン、 n -ヘキサン、シクロヘキサン等の脂肪族または脂環式炭化水素、ジクロロメタン、クロロホルム、四塩化炭素等のハロゲン化炭化水素等が挙げられるが、特に化粧品用途として用いるにはエタノール、2-プロパノールが好ましい。付加反応条件は特に限定されないが、還流下で1~10時間反応させることが好ましい。

【0026】本発明で用いられる長鎖アルキル含有ポリオキシアルキレン変性オルガノポリシロキサンは、例えば、一般式(1)で表されるアビルEM-90、アビルB9806(共にゴールドシュミット社製)等市販されているものや、一般式(3)のシリコン化合物(特開平04-036324、特開平09-059386記載のもの)を使用することができ、必要に応じて一種又は二種以上を用いることができる。

【0027】ポリオキシアルキレン変性オルガノポリシロキサンとしては、下記一般式(6)

【0028】

【化4】



【0029】(式中、 R^{10} は、炭素数1~5のアルキル基又はフェニル基を示す。 R^{11} は、 $-Q_1-O-(C_2H_4O)_h-(C_3H_5O)_l-R^{12}$ (但し、 Q^1 は、炭素数1~5の2価の炭化水素基を示し、 R^{12} は、水素原子、炭素数1~5のアルキル基又はアセチル基を示す。 h は、1~50の整数、 l は、0~50の整数である。)を示す。 G^1 及び G^2 は、同一でも異なってもよく、それぞれ R^{10} 又は R^{11} を示す。 j は、0~150の整数、 k は、0~50の整数を示す。但し、 $k=0$ のとき、 G^1 、 G^2 の少なくとも一方は、 R^{11} である。

【0030】本発明で用いられるポリオキシアルキレン変性オルガノポリシロキサンは、市販品としては、シリコンKF6015、KF6017(共に信越化学社

製)、NUCシリコンL-720、L-7002(共に日本ユニカー社製)、シリコンSH3746、3772C(共に東レ・ダウコーニングシリコン社製)等が挙げられ、これらを使用することができ、必要に応じて一種又は二種以上を用いることができる。

【0031】本発明の油中水型乳化化粧料における長鎖アルキル含有ポリオキシアルキレン変性オルガノポリシロキサン及び又はポリオキシアルキレン変性オルガノポリシロキサンの配合量は、0.05~5重量%(以下単に「%」で示す。)、好ましくは0.1~3%配合される。5%より多く配合した場合はべつたつき感を生じる場合があり、また、0.05%未満では効果が弱く、特に長期安定性に乏しい。

【0032】本発明に使用される(c)成分の油性成分としては、シリコン油を60%以上含有する油性成分からなるものである。かかる、シリコン油としては、揮発性及び不揮発性の何れでもよく、例えば、ジメチルポリシロキサン、メチルフェニルポリシロキサン、メチルハイドロジェンポリシロキサン、フッ素変性シリコン、デカメチルシクロペンタシロキサン、オクタメチルシクロテトラシロキサン等が挙げられ、これらを一種又は二種以上組み合わせて用いることができる。上記シリコン油以外の油性成分としては、通常化粧品に用いられる油性成分であれば何れでもよく、例えば、オリーブ油、ヒマシ油、ホホバ油、ミンク油等の油脂類、ミツロウ、キャンデリラ等のロウ類、流動パラフィン、スクワラン、ワセリン、パラフィンワックス、マイクロクリスタリンワックス、モクロウ、モンタンワックス、フィッシュトロープスワックス等の炭化水素類、セチルイソオクタネート、ミリスチン酸イソプロピル、トリオクタ酸グリセリル、トリイソステアリン酸ジグリセリル、トリベヘン酸グリセリル、ロジン酸ペンタエリトリットエステル等のエステル類、ラノリン、ラノリン脂肪酸イソプロピル、ラノリンアルコール等のラノリン誘導体、ステアリン酸、ミリスチン酸、12-ヒドロキシステアリン酸、ベヘニン酸等の脂肪酸類、セタノール、ステアリルアルコール、ベヘニルアルコール等の高級アルコール類、N-ラウロイル-L-グルタミン酸ジ(コレステリル・ベヘニル・オクチルドデシル)、パラアミノ安息香酸エチル、p-メトキシシキ皮酸-2-エチルヘキシル、4-tert-ブチル-4'-メトキシジベンゾイルメタン、オキシベンゾン等の油性紫外線吸収剤類、デキストリン脂肪酸エステル、蔗糖脂肪酸エステル、デンプン脂肪酸エステル、12-ヒドロキシステアリン酸アルミニウム、ステアリン酸カルシウム等の油性ゲル化剤類、ロジン酸、ポリイソブチレン、ポリブテン、パーフルオロポリエーテル、パーフルオロデカン、パーフルオロオクタン等のフッ素系油剤類等が挙げられ、これらを一種又は二種以上組み合わせて用いることができる。

【0033】この(c)成分の油性成分中のシリコン油量が60重量%より少ない場合は、乳化状態が悪くなり、安定性を保つことが難しい。本発明の油中水型乳化化粧品に、(c)成分は7~60重量%、好ましくは15~40重量%配合される。油性成分が7重量%未満では乳化が不安定であり、また60重量%を超えると水相によるさっぱり感、清涼感が乏しくなり、好ましくない。

【0034】本発明の(d)成分であるエチルアルコール水溶液は、エチルアルコール/水の重量比が50/50~2/98の範囲にあることが必要であり、特に35/65~5/95の範囲にあることが好ましい。エチルアルコール/水の比率が2/98より小さくなると清涼感が感じられなくなり、また50/50より大きくなる

と乳化状態が悪くなり、安定性を保つことが難しくなる。他、皮膚に対する刺激が強くなる。この(d)成分は、本発明の油中水型乳化化粧品中に15~80重量%、好ましくは30~70重量%配合される。15重量%より少ない場合には、実際に使用したときの清涼感が乏しく、80重量%より多い場合には長期安定性が乏しい。

【0035】本発明の油中水型乳化化粧品には、上記の必須成分の他に通常の化粧品に使用される成分、例えば(b)成分以外の非イオン性、アニオン性、カチオン性、両性等の界面活性剤、(a)成分以外の処理又は未処理の粉体、水溶性紫外線吸収剤、高重合度ジメチルポリシロキサン、トリメチルシロキシケイ酸、部分架橋型オルガノポリシロキサン等の有機シリコン樹脂類、アクリル変性シリコン等の油性皮膚形成剤類、グアガム、コンドロイチン硫酸ナトリウム、ヒアルロン酸、アラビアガム、アルギン酸ナトリウム、カラギーナン、メチルセルロース、ヒドロキシエチルセルロース、カルボキシメチルセルロース、カルボキシビニルポリマー、アルキル付加カルボキシビニルポリマー、ポリビニルアルコール、ポリビニルピロリドン、ポリアクリル酸ナトリウム等の水溶性高分子、グリセリン、ソルビトール、プロピレングリコール、ジプロピレングリコール、1,3-ブチレングリコール、ピロリドンカルボン酸ナトリウム、ポリオキシエチレンメチルグルコシド、ポリオキシプロピレンメチルグルコシド、グルコース等の保湿剤、4級アンモニウム型カチオン処理ベントナイト等の有機変性粘土鉱物、酸化防止剤、グリシン、セリン、プロリン等のアミノ酸、消炎剤、殺菌剤、ビタミン類、美容成分、パラオキシ安息香酸アルキル、フェノキシエタノール等の防腐剤、香料などを本発明の効果を損なわない範囲で適宜配合することができる。

【0036】本発明の油中水型乳化化粧品は、例えば次のようにして調製される。まず、成分(c)に成分(b)を添加し、攪拌する。次いで、成分(b)が分散した後、成分(a)を添加し、更に攪拌しながら成分(d)を少量ずつ添加し、更に攪拌し、目的の油中水型乳化化粧品を得る。上記の方法において、製造温度は5~90℃までの任意の温度を選択することができ、いずれにおいても安定な油中水型乳化化粧品を得ることができる。

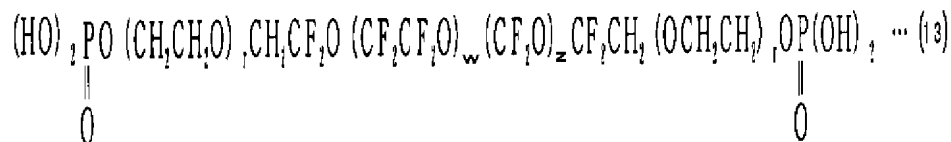
【0037】このようにして得られた本発明の油中水型乳化化粧料の特徴は、その乳化粒子の乳化状態を顕微鏡で観察すると、10~50μmの水相の粒子の表面に粉体が吸着した状態が観察されることである。粉体が粒子の内側に存在する場合は長期乳化安定性が乏しい。また、この乳化粒子のもう一つの特徴は、静置時や、振とう時には非常に安定であるが、溶液を薄膜にして軽いシエアを与えると簡単に破壊されることである。このことは実際に肌に塗布する際も同様の現象が起きていることを示し、したがって油中水型でありながら塗布時はただ

ちに乳化破壊が起き、エチルアルコールを含んだ水層が皮膚に接触し、清涼感を感じさせる。

【0038】本発明の油中水型乳化化粧料は、長時間静置した場合、上部に油性成分の層が多少分離する場合もある。しかし、軽い振とうにより、均一化する程度の粘度の場合は、振とう型化粧料として使用可能である。

【0039】本発明の油中水型乳化化粧料は、例えば、メーキャップ化粧料、スキンケア化粧料、頭髮化粧料、美爪料等が挙げられるが、特に、ファンデーションや下地等のメーキャップ化粧料、日焼け止め料等のスキンケア化粧料において効果が発揮されやすい。

【0040】



(式中、 $w/z=1.8$ 、 $r=1\sim 2$ 、パーフルオロポリエーテルアルキルリン酸の平均分子量は1050であり、パーフルオロポリエーテル基の平均分子量は606である。)

【0043】製造例2～6：製造例1のマイカをタルク、酸化チタン、ベンガラ、黄酸化鉄、雲母チタン、に各々代える以外は同様の方法で処理して、パーフルオロポリエーテル化合物処理タルク（製造例2：5%処理タルク）、パーフルオロポリエーテル化合物処理酸化チタン（製造例3：5%処理酸化チタン）、パーフルオロポリエーテル化合物処理ベンガラ（製造例4：5%処理ベンガラ）、パーフルオロポリエーテル化合物処理黄酸化鉄（製造例5：5%処理黄酸化鉄）、パーフルオロポリエーテル化合物処理雲母チタン（製造例6：5%処理雲

【実施例】次に、実施例を挙げて本発明を更に説明するが、本発明はこれら実施例に限定されるものではない。

【0041】製造例1：パーフルオロポリエーテル化合物5%処理マイカ

ビーカーに2-ブロパノールを500gと下記一般式(13)に示すパーフルオロポリエーテルアルキルリン酸5gを入れ、攪拌しながらマイカ95gを添加する。室温で十分攪拌した後、80℃にて1時間混合後、減圧乾燥し、パーフルオロポリエーテル化合物5%処理マイカを得た。

【0042】

【化5】

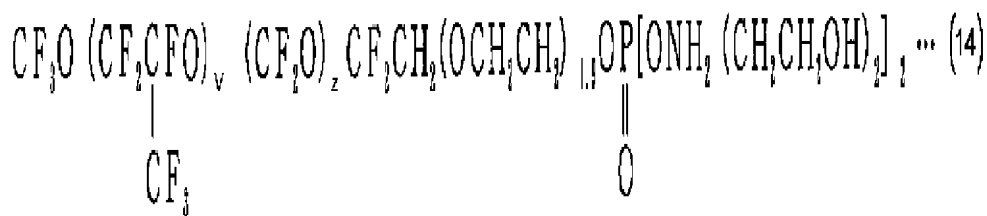
母チタン)、を得た。

【0044】製造例7：パーフルオロポリエーテル化合物7%処理セリサイト

ビーカーに水500mlを入れ、攪拌しながらセリサイト46.5gを入れ室温にて充分攪拌する。このセリサイト分散液に、下記一般式(14)に示すパーフルオロポリエーテルアルキルリン酸ジエタノールアミン塩20%水溶液を17.5g徐々に添加し、添加後3時間攪拌混合を行った。塩酸にて中和した後、吸引濾過を行い、乾燥してパーフルオロポリエーテル化合物1%処理セリサイトを得た。

【0045】

【化6】



(式中、 $v/z=24.1$ 、パーフルオロポリエーテルアルキルリン酸ジエタノールアミン塩の平均分子量は1195であり、パーフルオロポリエーテル基の平均分子量は791である。)

【0046】製造比較例1：パーフルオロアルキル化合物5%処理マイカ

ビーカーに水500mlを入れ、攪拌しながらマイカ95gを入れ、室温で十分攪拌した。このマイカ分散液に、攪拌しながら下記に示すパーフルオロアルキルリン酸ジエタノールアミン塩の20%水溶液25gを徐々に添加し、添加後1時間半攪拌を行った。酸で中和した後、吸引濾過を行い、乾燥してパーフルオロアルキル化合物5%処理マイカを得た。

($\text{C}_m\text{F}_{2m+1}\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O})_n\text{P}(=\text{O})[\text{ONH}_2(\text{C}_2\text{H}_4\text{OH})_2]_{3-n}$

(式中、 m 、 n はそれぞれ $m=6\sim 18$ 、 $2\leq n\leq 1$ であり、平均分子量は954であり、パーフルオロアルキル基の平均分子量は619である。)

【0047】製造比較例2～5：製造比較例1のマイカをタルク、酸化チタン、ベンガラ、黄酸化鉄、に各々代える以外は同様の方法で処理して、パーフルオロアルキル化合物処理タルク（製造比較例2：5%処理タルク）、パーフルオロアルキル化合物処理酸化チタン（製造比較例3：5%処理酸化チタン）、パーフルオロアルキル化合物処理ベンガラ（製造比較例4：5%処理ベンガラ）、パーフルオロアルキル化合物処理黄酸化鉄（製

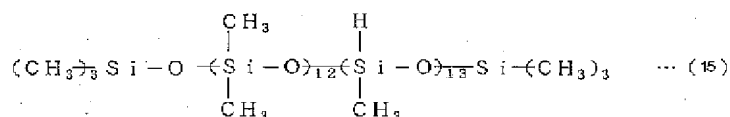
造比較例5：5%処理黄酸化鉄)を得た。

【0048】製造例8：長鎖アルキル含有ポリオキシアルキレン変性オルガノポリシロキサン

反応器に、下記平均組成式(15)

【0049】

【化7】



【0050】で示されるオルガノハイドロジェンシロキサン183重量部、下記平均組成式(16)

$\text{CH}_2=\text{CHCH}_2\text{O}(\text{C}_2\text{H}_4\text{O})_9\text{H} \quad \dots (17)$

$\text{CH}_2=\text{CHCH}_2\text{O}(\text{C}_3\text{H}_6\text{O})_3\text{C}_{18}\text{H}_{35} \quad \dots (18)$

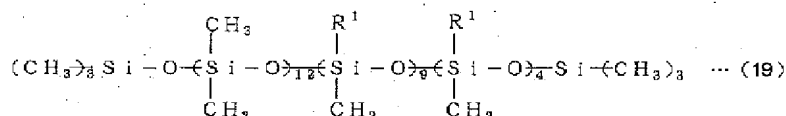
で示されるオレイルアルコール誘導体434重量部、及びエタノール160重量部を混合し、これに塩化白金酸2重量%のエタノール溶液0.1重量部を加え、溶剤の還流下に6時間反応させた。反応物を減圧下で加熱して溶剤を溜去、続いて汙過を行い、下記一般式(19)で

で示されるポリオキシアルキレン182重量部、下記平均組成式(18)

示される長鎖アルキル含有ポリオキシアルキレン変性オルガノポリシロキサンを得た。

【0051】

【化8】



(但し、式中 $\text{R}^{12}:-\text{C}_3\text{H}_6\text{O}(\text{C}_3\text{H}_6\text{O})_3\text{C}_{18}\text{H}_{35}$

$\text{R}^{13}:-\text{C}_3\text{H}_6\text{O}(\text{C}_2\text{H}_4\text{O})_9\text{H}$ を表す。)

【0052】製造例9：長鎖アルキル含有ポリオキシアルキレン変性オルガノポリシロキサン反応器に、前記平

$\text{CH}_2=\text{C}(\text{CH}_3)\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O}(\text{C}_2\text{H}_4\text{O})_9\text{H} \quad \dots (20)$

で示されるポリオキシアルキレン241重量部、下記平

$\text{CH}_2=\text{CHCH}_2\text{O}(\text{C}_3\text{H}_6\text{O})_3\text{C}_{14}\text{H}_{29} \quad \dots (21)$

で示されるミリスチルアルコール誘導体343重量部、及びエタノール160重量部を混合し、これに塩化白金酸2重量%のエタノール溶液0.1重量部を加え、溶剤の還流下に6時間反応させた。反応物を減圧下で加熱して溶剤を溜去、続いて汉過を行い、下記反応式(22)

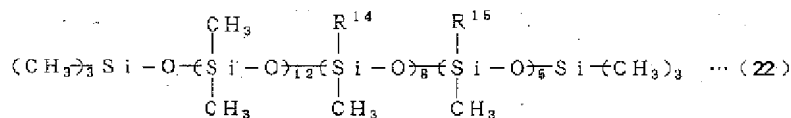
均組成式(16)で示されるオルガノハイドロジェンシロキサン183重量部と、下記平均組成式(20)

均組成式(21)

で示される長鎖アルキル含有ポリオキシアルキレン変性オルガノポリシロキサンを得た。

【0053】

【化9】



(但し、式中 $\text{R}^{14}:-\text{C}_3\text{H}_6\text{O}(\text{C}_3\text{H}_6\text{O})_3\text{C}_{14}\text{H}_{29}$
 $\text{R}^{15}:-\text{CH}_2\text{CH}(\text{CH}_3)\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O}(\text{C}_2\text{H}_4\text{O})_9\text{H}$ を表す。)

【0054】実施例1～7及び比較例1～3

表1に示す組成の液状ファンデーションを調製し、その調製直後の乳化状態と、0℃および50℃で1週間保存した時の乳化安定性を調べ、下記安定性評価基準に従っ

て評価した。また、調製した液状ファンデーションを化粧品専門使用パネル40人を用いて、粉体の分散性(発色の状態)、塗布時の清涼感、塗布後のしっとり感の持続性、化粧持続性の各項目について、良いと感じた人数により、以下の官能評価基準に従って評価した。

【0055】

【表1】

成分	実施例							比較例		
	1	2	3	4	5	6	7	1	2	3
1 製造例1の5%処理マイカ	1.0	3.0	3.0	8.0	8.0	3.0	3.0	---	---	3.0
2 製造例2の5%処理酸化タルク	0.5	2.0	2.0	5.0	5.0	2.0	2.0	---	---	2.0
3 製造例3の5%処理酸化チタン	5.0	8.0	8.0	12.0	12.0	8.0	8.0	---	---	8.0
4 製造例4の5%処理ベンガラ	0.3	0.5	0.5	0.8	0.8	0.5	0.5	---	---	0.5
5 製造例5の5%黄色酸化鉄	0.8	1.0	1.0	1.2	1.2	1.0	1.0	---	---	1.0
6 製造比較例1の5%処理マイカ	---	---	---	---	---	---	---	3.0	---	---
7 製造比較例2の5%処理酸化タルク	---	---	---	---	---	---	---	2.0	---	---
8 製造比較例3の5%処理酸化チタン	---	---	---	---	---	---	---	8.0	---	---
9 製造比較例4の5%処理ベンガラ	---	---	---	---	---	---	---	0.5	---	---
10 製造比較例5の5%黄色酸化鉄	---	---	---	---	---	---	---	1.0	---	---
11 未処理処理マイカ	---	---	---	---	---	---	---	---	3.0	---
12 未処理酸化タルク	---	---	---	---	---	---	---	---	2.0	---
13 未処理酸化チタン	---	---	---	---	---	---	---	---	8.0	---
14 未処理ベンガラ	---	---	---	---	---	---	---	---	0.5	---
15 未処理黄色酸化鉄	---	---	---	---	---	---	---	---	1.0	---
16 未処理黒酸化鉄	0.2	0.05	0.05	0.1	0.1	0.05	0.05	0.05	0.05	0.05
17 長鎖アルキル含有ポリオキシアルキレン変性オルガノポリシロキサン(注1)	0.1	---	1.0	1.0	2.0	1.0	1.0	---	---	1.0
18 長鎖アルキル含有ポリオキシアルキレン変性オルガノポリシロキサン(注2)	---	---	---	---	---	1.0	---	---	---	---
19 長鎖アルキル含有ポリオキシアルキレン変性オルガノポリシロキサン(注3)	---	---	---	---	---	---	1.0	---	---	---
20 ポリオキシアルキレン変性オルガノポリシロキサン(注4)	---	2.0	1.0	2.0	3.0	1.0	1.0	2.0	2.0	1.0
21 ジメチルポリシロキサン(20cs)	10.0	10.0	10.0	10.0	10.0	10.0	10.0	10.0	10.0	10.0
22 デカメチルシクロペンタシロキサン	15.0	15.0	15.0	15.0	15.0	15.0	15.0	15.0	15.0	15.0
23 オクタメチルシクロテトラシロキサン	10.0	10.0	10.0	10.0	10.0	10.0	10.0	10.0	10.0	10.0
24 セスキオレイン酸ソルビタン	0.05	0.05	0.05	0.05	0.05	0.05	0.05	0.05	0.05	0.05
25 ジソオクタノール	5.0	5.0	5.0	5.0	5.0	5.0	5.0	5.0	5.0	5.0
26 香料	0.05	0.05	0.05	0.05	0.05	0.05	0.05	0.05	0.05	0.05
27 エチルアルコール/水=0/100	---	---	---	---	---	---	---	---	---	残量
28 エチルアルコール/水=5/95	残量	---	---	---	---	---	---	---	---	---
29 エチルアルコール/水=20/80	---	残量	残量	残量	---	残量	残量	残量	残量	---
30 エチルアルコール/水=45/55	---	---	---	---	残量	---	---	---	---	---
31 1,3-ブチレングリコール	10.0	10.0	10.0	10.0	10.0	10.0	10.0	10.0	10.0	10.0
32 保湿剤(植物抽出液)	適量	適量	適量	適量	適量	適量	適量	適量	適量	適量
【評価項目】										
実施例										
比較例										
乳化安定性	○	◎	◎	◎	◎	◎	◎	○	×	○
粉体の分散性	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	△	×	○
塗布時の清涼感	○	◎	◎	◎	◎	◎	◎	○	○	×
塗布後のしっとり感の持続	○	◎	◎	◎	◎	◎	◎	×	×	○
化粧持続性	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	△	×	△

【0056】注1：製造例8の長鎖アルキル含有ポリオキシアルキレン変性オルガノポリシロキサン

注2：製造例9の長鎖アルキル含有ポリオキシアルキレン変性オルガノポリシロキサン

注3：アビルEM-90（ゴールドシュミット社製）

注4：シリコンKF6017（信越化学工業社製）

【0057】（調製方法）

A：17～25を混合する。

B：26～32を混合する。

C：Aに1～16を添加し混合分散する。

D：CにBを加えて混合分散する。

E：Dを容器に充填して、液状ファンデーションを得た。

【0058】（安定性評価基準）

変化なし：◎

上相に僅かに排液：○

やや分離：△

分離：×

【0059】（官能評価基準）

良いと感じた人数

31～40名：◎

21～30名：○

11～20名：△

10名以下：×

上記評価結果を表1に併せて示した。

【0060】表1の結果から明かなように、本発明品の実施例1～7の液状ファンデーションは、比較例1～3の液状ファンデーションと比較して、全ての項目で優れた

ものであった。

【0061】

実施例8：日焼け止め乳液

(処方)

(重量%)

1. パーフルオロポリエーテル5%	
処理微粒子(粒子径30nm)酸化チタン(注5)	8
2. パーフルオロポリエーテル5%	
処理微粒子(粒子径40nm)酸化亜鉛(注6)	15
3. ポリオキシアルキレン含有オルガノポリシロキサン(注4)	2
4. デカメチルシクロペンタシロキサン	10
5. オクタメチルシクロテトラシロキサン	10
6. トリメチルシロキシケイ酸のシリコーン溶液(注7)	5
7. パラメトキシ桂皮酸2-エチルヘキシル	8
8. エタノール/水=20/80	残量
9. 1, 3-ブチレングリコール	5
10. 保湿剤(植物抽出液)	適量
11. キサンタンガム	0.1
12. 塩化ナトリウム	0.2

注5：製造例1のマイカを微粒子酸化チタンに変更して、同様に処理した。

注6：製造例1のマイカを微粒子酸化亜鉛に変更して、同様に処理した。

注7：シリコーンKF7312J(信越化学社製)

(調製方法)

A：3～7を混合する。

B：8～12を混合する。

C：Aに1～2を添加し混合分散する。

D：CにBを加えて混合分散する。

E：Dを容器に充填して、日焼け止め乳液を得た。

【0062】実施例8の日焼け止め乳液は、乳化安定性、粉体の分散性が良好であり、塗布時の清涼感、塗布後のしっとり感の持続、化粧持続性に優れた日焼け止め乳液であった。

【0063】

実施例9：クリーム状ファンデーション

(処方)

(重量%)

1. 製造実施例7の8%処理セリサイト	8
2. 製造例3の5%処理酸化チタン	10
3. 製造例4の5%処理ベンガラ	1
4. 製造例5の5%処理黄色酸化鉄	2.2
5. 製造例6の5%処理雲母チタン	2
6. 未処理黒酸化鉄	0.1
7. 有機変性ベントナイト(注8)	0.5
8. 長鎖アルキル含有ポリオキシアルキレン変性オルガノポリシロキサン(注3)	2
9. ポリオキシアルキレン含有オルガノポリシロキサン(注4)	2
10. デカメチルシクロペンタシロキサン	12
11. オクタメチルシクロテトラシロキサン	10
12. トリメチルシロキシケイ酸のシリコーン溶液(注7)	3
13. パラメトキシ桂皮酸2-エチルヘキシル	5
14. エタノール/水=20/80	残量
15. 1, 3-ブチレングリコール	5
16. ジグリセリン	2
17. グリセリン	2
18. キサンタンガム	0.2
19. 塩化ナトリウム	0.2

注8：ベントン38(NLエンダストリー社製)

(調製方法)

A：8～13を混合する。

B: 14~19を混合する。

C: Aに1~7を添加し混合分散する。

D: CにBを加えて混合分散する。

E: Dを容器に充填して、クリーム状ファンデーションを得た。

【0064】実施例9のクリーム状ファンデーションは、乳化安定性、粉体の分散性が良好であり、塗布時の清涼感、塗布後のしっとり感の持続、化粧持続性に優れた日焼け止め乳液であった。

【0065】

実施例10: マスカラ

(処方)

(重量%)

1. パーフルオロポリエーテル5%処理黒酸化鉄(注9)	15
2. 製造例7の8%処理セリサイト	5
3. ライトカオリン	2
4. ポリオキシアルキレン含有オルガノポリシロキサン(注4)	2
6. ポリオキシアルキレン含有オルガノポリシロキサン(注10)	1
7. デカメチルシクロペンタシロキサン	5
8. オクタメチルシクロテトラシロキサン	5
9. ジメチルポリシロキサン(6cs)	5
10. エタノール/水=20/80	残量
11. 塩化ナトリウム	0.2

注9: 製造例1のマイカを黒酸化鉄に変更して、同様に処理した。

注10: シリコーンKF6015(信越化学社製)

(調製方法)

A: 4~9を混合する。

B: 10~11を混合する。

C: Aに1~3を添加し混合分散する。

D: CにBを加えて混合分散する。

E: Dを容器に充填して、マスカラを得た。

【0066】実施例10のマスカラは、乳化安定性、粉体の分散性が良好であり、塗布時の清涼感、塗布後のし

っとり感の持続、化粧持続性に優れたマスカラであった。

【0067】

【発明の効果】本発明の油中水型乳化化粧料は、粉体の分散性が良好で、塗布時に清涼感を与え、塗布後にしっとり感が持続し、化粧持続性と乳化安定性に優れるものである。